



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT
AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Sekiguchi et al.)
Serial No.: 10/694,597)
Filed: November 8, 2002)
For: METHOD FOR SUPPLYING)
ZINC IONS TO ALKALINE ZINC)
PLATING SOLUTION)
Group Art Unit: To be assigned)
Examiner: To be assigned)

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Box Patent Application
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of Japan 2002-325097 filed November 8, 2002, and Japan 2003-182916 filed June 26, 2003, the priority of which are claimed under 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MARSHALL, GERSTEIN & BORUN LLP

December 4, 2003

By: _____

James P. Zeller
Reg. No. 28,491
Attorneys for Applicants

6300 Sears Tower
233 South Wacker Drive
Chicago, Illinois 60606-6357
(312) 474-6300

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 8 日 Nov. 8, 2002
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 5 0 9 7
Application Number:

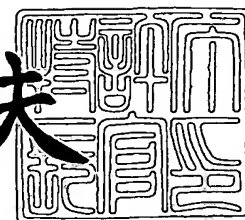
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 2 5 0 9 7]

出 願 人 日本表面化学株式会社 Nihon Hyomen Kagaku Kabushiki Kaisha
Applicant(s): 木田精工株式会社 Kida Seiko Kabushiki Kaisha

2 0 0 3 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PS47526

【提出日】 平成14年11月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 1 1 3 6 日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内

 【氏名】 関口 修

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 1 1 3 6 日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内

 【氏名】 臼井 繁隆

【特許出願人】

 【識別番号】 000232656

 【氏名又は名称】 日本表面化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100067817

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 倉内 基弘

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085774

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 風間 弘志

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010733

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010799

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ性亜鉛系めっき液への亜鉛イオン供給方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 めっき液への亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属をめっき液中にて接触させ、連続又は不連続な揺動、振動又は回転により共擦れさせて亜鉛溶解を促進させることを特徴とするアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法。

【請求項 2】 亜鉛イオン供給源が亜鉛、亜鉛合金、亜鉛より貴な金属を表面に置換又は接触した亜鉛の 1 種以上であり、亜鉛溶解促進金属が炭素、クロム、モリブデン又は鉄の 1 種以上を合金、分散又は接触させた亜鉛より貴な金属であることを特徴とする請求項 1 記載のアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法。

【請求項 3】 めっき液の亜鉛イオン濃度分析結果に連動して、亜鉛イオン供給源、溶解促進金属をめっき液から出し入れし、亜鉛イオン濃度を調整することを特徴とする請求項 1 及び請求項 2 のアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ性亜鉛系めっき液への亜鉛イオン供給方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般部品の電気亜鉛系めっき（亜鉛めっき、亜鉛合金めっき、亜鉛コンポジットめっき）は、耐食性、均一電着性、環境問題などに優れたノーシアンアルカリ性のジンケート浴（以下ジンケート浴という）が拡大普及している。しかしながら陽極に金属亜鉛を使用するジンケート浴は陽極に用いる金属亜鉛が不均一に不働態化するために、陰極電流密度分布の変動が大きくなり、めっきの膜厚、光沢、皮膜物性等に悪く影響し、また、亜鉛の不働態化により生成する酸化物等不溶

性物質（陽極スライムという）がめっき液を汚染するなど、亜鉛陽極の不動態化現象はめっき品質の劣化を起す要因になっている。このことから、亜鉛めっきの品質は陽極の管理次第と極論されるほどである。

【0 0 0 3】

この欠点を回避するために、最近は不溶性陽極を使用し、めっき液への亜鉛イオン供給を別槽（溶解槽）で行う方法も取り入れられてきたが、めっき液がアルカリ性であるため亜鉛イオン溶解速度が遅く大きな溶解槽が必要であり、また、溶解槽中の亜鉛表面の不活性化状態が時間経過とともに進行し、亜鉛溶解が極度に遅くなってくるなどの弱点があった。このために、亜鉛イオンを定量的に溶解させる管理が難しく、めっき浴の亜鉛イオン濃度を維持管理するための不安定要因となるなどの解決しなければならない問題点であった。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アルカリ性亜鉛系めっき浴の亜鉛イオン濃度を安定維持管理するために、亜鉛溶解槽の亜鉛イオン溶解速度を従来より速くし、しかも溶解速度を常に安定化させることを課題とする。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記の課題を解決するために鋭意研究の結果、亜鉛イオン供給源として亜鉛、亜鉛合金、亜鉛より貴な金属を表面に置換又は接触した亜鉛の1種以上を用い、亜鉛溶解促進金属として炭素、クロム、モリブデン又は鉄の1種以上を合金、分散又は接触させた亜鉛より貴な金属を用いて、これら亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属をめっき液中にて、バスケット、バレルなどの器に入れ混在・接触させ、連続又は不連続な揺動、振動又は回転により共擦れさせることにより表面の活性状態が維持され、溶解速度が格段に速くなり、しかも溶解速度が高いレベルで安定することを見だし、本発明に至った。

【0 0 0 6】

【発明の実施の形態】

本発明の亜鉛イオン供給法により亜鉛イオンが供給されるアルカリ性亜鉛系め

っきは、ジンケート亜鉛めっき、シアン浴亜鉛めっき、アルカリ性の亜鉛系合金めっき（亜鉛-鉄合金めっき、亜鉛-コバルト合金めっき、亜鉛-ニッケル、亜鉛-マンガンなど）、アルカリ性亜鉛系コンポジットめっき（亜鉛-シリカ、亜鉛-樹脂など）であるが、効果の大きいのはジンケート浴亜鉛めっきおよびコンポジットめっきである。

【0007】

また、本発明の亜鉛イオン供給法における亜鉛イオン供給源としては、金属亜鉛でもよいが、溶解速度を速くするためには亜鉛と亜鉛より貴な金属、例えば鉄、ニッケル、コバルト、銅、銀、白金、金などの合金を用いるか、あるいは亜鉛表面に亜鉛より貴な金属、例えば鉄、ニッケル、コバルト、銅、銀、白金、金を置換やめっきなどで付着させたものを使用できる。この亜鉛イオン供給源をめっき液に浸漬するだけでも亜鉛は溶解するが、本発明では、更に亜鉛の溶解速度を加速するためにこの亜鉛イオン供給源に溶解促進金属を接触させるもので、溶解促進金属としては炭素、クロム、モリブデン又は鉄の1種以上を合金、分散又は接触する亜鉛より貴な金属を用いる。ここで分散又は接触に使用するクロム、モリブデン、鉄は酸化物も有効である。溶解促進金属の具体的な例を挙げると、炭素を合金、分散又は接触する金属の例としては、炭素を含浸した金属（例えば浸炭鋼）、表面を酸などで溶解し炭素が付着した浸炭鋼、鉄に炭素が分散し一部合金化している鉄铸件（特にネズミ铸铁、可鍛铸铁が効果的）、亜鉛より貴な金属上への炭素分散銅めっき、炭素分散ニッケルめっき、炭素分散コバルトめっきなどあり、炭素と接触している例としては炭素表面への鉄、ニッケル、コバルト、銅、銀、白金、金などのめっきがあり、クロムとモリブデン、鉄の1種以上を含有するものには、鉄鋼上への酸化クロム、酸化モリブデン、酸化鉄などを分散させた分散鉄めっき、分散銅めっき、分散ニッケルめっき、分散コバルトめっき及びクロムモリブデン鋼などがある。これらの亜鉛供給源と溶解促進金属を接触させることにより、亜鉛溶解速度は大きく促進されるばかりか、亜鉛供給源の表面が徐々に不活性化し溶解速度が低下する現象も起こしにくくなり、その溶解速度を数日～数十日も持続する。また、必要により外部から電圧を加え溶解を促進したり、表面活性化することを併せて行うことが有効な場合もあるが、それより

も亜鉛供給源と溶解促進金属をバスケット又はバレルなどの容器に入れて接触させ、このバスケット又はバレルなどの容器を連続又は不連続に揺動、振動又は回転させて共擦れを起こさせることにより、亜鉛供給源及び溶解促進金属の表面の活性状態を維持して亜鉛溶解を大幅に促進すると共に溶解速度を高いレベルで常に保持することを可能にするものである。ここで使用するバスケットやバレルなどの容器の素材は特に限定しないが、亜鉛より貴な金属、溶解促進金属で表面を構成するバスケット又はバレルを使用することで溶解速度は更に促進される。

【0008】

更に、めっき液中の亜鉛イオンの分析結果と本発明による亜鉛溶解用のバスケット又はバレルのめっき液への出し入れを連動させることにより、アルカリ性亜鉛めっき浴の亜鉛イオン濃度維持を可能にし、亜鉛めっき製品の品質安定化に貢献するものである。

【0009】

【実施例】

以下、亜鉛溶解をバレルの回転により行う実施例を記載する。

亜鉛溶解の試験は、めっき液をめっき槽（3 L）から溶解槽（2 L）へオーバーフローさせ、溶解槽からろ過器を通してめっき槽に戻すシステムとし、めっき槽には温度調節装置とバレルめっき装置を設け、溶解槽にはプラスチック製の回転ミニバレル装置（5 r p m）を取り付けを行った。

【0010】

めっき液は、下記の表3に示すジンケート浴、シアン浴、亜鉛-鉄浴、亜鉛-ニッケル浴の各アルカリめっき浴を用い、めっき液温度25℃において、亜鉛溶解槽の回転ミニバレル内に、次の表1に示す亜鉛供給金属と表2に示す溶解促進金属をほぼ同じ面積量だけ入れて亜鉛を溶解させ、めっき液中の亜鉛イオン濃度が2 g/L上昇した時点で溶解槽のめっき液中からバレルを空中に出し亜鉛溶解を中止させた。続いて、めっき液中の亜鉛イオンを亜鉛めっきの電着により2 g/L減少させてから、再び、空中に出していたバレルをめっき液に浸漬してめっき液中の亜鉛イオンを2 g/L増加させた。この操作を繰り返し、初回の2 g/L溶解する時間と、5回目の操作後の2 g/L増加する時間を、バレルを回転さ

せた場合と静止させたままの場合とで比較した。亜鉛イオン濃度の分析は30分毎に行い、480分で2 g/L上昇しないものは中止した。この結果を表4に示した。

【0011】

【表1】

亜鉛イオン供給源	A. 亜鉛粒 (直径3～8ミリ)
	B. 鉄置換亜鉛粒
	C. ニッケル置換亜鉛粒

【0012】

【表2】

溶解促進金属	① 鉄粒 (無めっきのパチンコ玉)
	② コバルトめっき鉄粒
	③ 鉄铸件粒 (ネズミ铸铁)
	④ クロムモリブデン鋼チップ (約5ミリ角)
	⑤ ニッケル粒
	⑥ なし

【0013】

【表 3】

めっき液	ジンケート浴亜鉛めっき	亜鉛イオン	10 g/L
		苛性ソーダ	120 g/L
	シアン浴亜鉛めっき	亜鉛イオン	20 g/L
		苛性ソーダ	60 g/L
		青化ソーダ	45 g/L
	亜鉛-鉄合金めっき	亜鉛イオン	18 g/L
		鉄イオン	0.3 g/L
		苛性ソーダ	120 g/L
		ベースR	100 g/L
(日本表面化学製錯化剤)			
	亜鉛-ニッケル合金めっき	亜鉛イオン	10 g/L
		ニッケルイオン	1.8 g/L
		苛性ソーダ	120 g/L
		NI-T	100 g/L
(日本表面化学製錯化剤)			

【0014】

【表 4】

亜鉛供給源－溶解促進金属		バレル回転	初回溶解速度	5回目溶解速度
ジンケート浴亜鉛めっき				
実施例 1	A-①	回転	360分	360分
比較例 1	A-①	静止	480分亜鉛濃度増加なし中止	
実施例 2	A-②	回転	300分	300分
比較例 2	A-②	静止	480分亜鉛濃度増加なし中止	
実施例 3	A-③	回転	120分	120分
比較例 3	A-③	静止	180分	240分
実施例 4	A-④	回転	180分	180分
比較例 4	A-④	静止	240分	360分
実施例 5	B-①	回転	120分	120分
比較例 5	B-①	静止	180分	270分
実施例 6	C-①	回転	120分	120分
比較例 6	C-①	静止	150分	210分
比較例 7	A-⑥	回転	480分亜鉛濃度増加なし中止	
比較例 8	A-⑥	静止	480分亜鉛濃度増加なし中止	
シアン浴亜鉛めっき				
実施例 7	A-②	回転	300分	300分
比較例 9	A-②	静止	420分	450分
亜鉛－鉄合金めっき				
実施例 8	B-①	回転	90分	90分
比較例 10	B-①	静止	120分	180分
亜鉛－ニッケル合金めっき				
実施例 9	A-⑤	回転	60分	60分
比較例 11	A-⑤	静止	120分	150分
実施例 10	C-⑤	回転	60分	60分
比較例 12	C-⑤	静止	90分	120分

【0015】

表 4 の実施例と比較例の結果を比較すると、本発明による亜鉛イオン供給方法では初回の亜鉛イオン溶解速度と 5 回目の亜鉛イオン溶解速度とは実質的に一定でありアルカリ亜鉛めっきに最適の量を制御して供給することができる。これに

対して比較例では本発明の供給方法に比して亜鉛イオンの溶解速度が遅いだけでなく、溶解の回数を重ねる毎に溶解速度が低下するため、亜鉛イオン供給量の制御が困難であり、また供給効率が次第に低下することがわかる。

なお、ジンケート亜鉛めっき液にコロイダルシリカ 3 0 g / L を添加したコンポジットめっき液で、実施例 3 と同様の試験を行い、実施例 3 と全く同じ結果を得た。

【 0 0 1 6 】

【発明の効果】

以上の実施例のように、本発明によると、亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を接触させ、それを回転、揺動などにより共擦れさせることにより、亜鉛イオンの溶解速度を速くするばかりか、定量的溶解が可能になった。これにより、亜鉛溶解槽の規模を小さくするばかりか、不溶性陽極の採用により変動の大きくなりやすい亜鉛イオン濃度を安定に維持管理し、品質信頼性の高い亜鉛めっき製品を提供することが可能になった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ性亜鉛系めっき液への亜鉛イオン供給速度を向上し又定量的に制御する亜鉛イオン供給方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 アルカリ性亜鉛系めっき液への亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属をめっき液中にて接触させ、連続又は不連続な揺動、振動又は回転により共擦れさせて亜鉛溶解を促進させる亜鉛イオン供給方法であり、まためっき液の亜鉛イオン濃度分析結果に連動して、亜鉛イオン供給源、溶解促進金属をめっき液から出し入れし、亜鉛イオン濃度を調整する亜鉛イオン供給方法である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 PS47526
【提出日】 平成15年 1月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2002-325097
【承継人】
 【識別番号】 592190486
 【氏名又は名称】 木田精工株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100067817
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 倉内 基弘
【承継人代理人】
 【識別番号】 100085774
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 風間 弘志
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010733
 【納付金額】 4,200円
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-325097
受付番号	50300077990
書類名	出願人名義変更届
担当官	駒崎 利徳 8640
作成日	平成 15 年 2 月 28 日

< 認定情報・付加情報 >

【承継人】

【識別番号】	592190486
【住所又は居所】	大阪府羽曳野市駒ヶ谷 5 番地の 3 4
【氏名又は名称】	木田精工株式会社

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】	100067817
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋 3-13-11 油脂工業会館内
【氏名又は名称】	倉内 基弘

【承継人代理人】

【識別番号】	100085774
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋 3-13-11 油脂工業会館内
【氏名又は名称】	風間 弘志

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 5 0 9 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 2 6 5 6]

- | | |
|----------|------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 7 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都新宿区市谷本村町 2 番 1 1 号 |
| 氏 名 | 日本表面化学株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 2 年 8 月 1 2 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都新宿区四谷 3 丁目 1 3 番 |
| 氏 名 | 日本表面化学株式会社 |

特願 2 0 0 2 - 3 2 5 0 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 1 9 0 4 8 6]

- | | |
|-----------|-------------------------|
| 1 . 変更年月日 | 1 9 9 2 年 9 月 4 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府八尾市高砂町 3 丁目 8 0 番地 |
| 氏 名 | 木田精工株式会社 |
| | |
| 2 . 変更年月日 | 1 9 9 7 年 2 月 4 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府羽曳野市駒ヶ谷 5 番地の 3 4 |
| 氏 名 | 木田精工株式会社 |